

in diesem Zustand verarbeitet. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung wird zu 115° angegeben. Die Spaltung lieferte nur Keton.

o-Nitro-benzophenon: Das Oxim wurde nach V. Meyer⁶³⁾ dargestellt. Den Schmelzpunkt der Substanz gibt V. Meyer nicht an; nach unseren Beobachtungen liegt er bei 122–123°. Kleine, weiße, spitze Nadeln aus verd. Alkohol. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol. Spaltung: Aus 1 g Oxim wurden 0.883 g Keton zurückgewonnen; Amin hatte sich nicht gebildet.

o-Amino-acetophenon: Das Oxim wurde nach Auwers und v. Meyenburg⁶⁴⁾ dargestellt. Es erwies sich als viel widerstandsfähiger als die anderen Oxime, denn nach 1½-stdg. lebhaftem Kochen mit Salzsäure (1:1) war es nur wenig angegriffen.

o-Amino-benzophenon: Über das Verhalten der beiden stereoisomeren Oxime dieses Ketons gegen Säuren ist kürzlich eingehend berichtet worden⁶⁵⁾.

Marburg, Chemisches Institut.

8. K. W. Rosenmund und G. Jordan: Über den Reaktionsmechanismus bei der katalytischen Reduktion von Oximen und Nitrilen und über eine neue Methode zur Gewinnung sekundärer Amine.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. November 1924.)

Die katalytische Reduktion von Oximen und Nitrilen ist in den letzten Jahren von den verschiedensten Seiten¹⁾ bearbeitet worden, und ebenso verschieden waren die Erklärungen, welche die einzelnen Autoren für die Tatsache gaben, daß neben primären Aminen auch sekundäre gebildet werden. Da in der Arbeit von Gulewitsch²⁾ eben erst die diesbezüglichen Anschauungen näher erörtert sind, so sei auf diese hingewiesen, um Wiederholungen zu vermeiden.

Da Gulewitsch die Theorie von Rosenmund und Pfankuch, nach welcher sekundäre Amine durch Katalysatorwirkung aus primären Aminen entstehen sollten: $2 R.NH_2 \rightarrow R_2NH + NH_3$, experimentell geprüft hat und zu einem negativen Ergebnis gelangte, so erscheint es uns zweckmäßig, schon jetzt, vor Abschluß unserer Arbeiten zu zeigen, daß der von uns vorausgesehene Vorgang so glatt und leicht verläuft, daß man auf ihn eine neue Methode zur Gewinnung sekundärer Amine aufbauen kann.

Gulewitsch hat bei seinem experimentum crucis, das unsere Theorie prüfen sollte, übersehen, daß wir ausdrücklich darauf hingewiesen hatten, daß der in Frage kommende Vorgang stattfinden soll, solange sich das Reaktionsprodukt noch innerhalb der Wirkungssphäre des Katalysators befindet, sich also noch nicht aus dem Komplex

⁶³⁾ B. 26, 1250 [1893]. ⁶⁴⁾ B. 24, 2373 [1891].

⁶⁵⁾ Auwers und Jordan, B. 57, 800 [1924].

1) Paal und Gerum, B. 42, 1554 [1909]; Mignonac, C. r. 170, 923 [1920]; 171, 114 [1920]; Rosenmund und Pfankuch, B. 55, 2357 [1922], 56; 2259 [1923]; Skita, B. 56, 2234 [1923]; v. Braun, B. 56, 1988 [1923]; Rupe und Glanz, Helv. 5, 937 [1922]; Rupe und Hodel, Helv. 6, 865 [1923]; Rupe und Becherer, Helv. 6, 880 [1923].

2) Gulewitsch, B. 57, 1645 [1924].

herausgelöst hat. Die Komplextheorie der Katalyse³⁾ läßt voraussehen, daß im Moment der Amin-Bildung dieses nicht sofort seinen stabilen Zustand erreicht, da Teilvalenzen noch anderweitig beansprucht sind. Es ist dies ein Spezialfall der von M. Bergmann⁴⁾ angesprochenen und durch den Versuch eindrucksvoll gestützten Ansicht, „daß gewisse Atomgruppierungen während ihres Bildungsganges einen Zustand durchlaufen, in dem sie für Umsetzung und Zersetzung erheblich stärker disponiert sind als im Ruhezustand“.

Die Versuche von Gulewitsch waren in einer Anordnung angestellt, bei der gerade diese Bedingungen nicht erfüllt waren. Bei den von uns untersuchten Fällen des Benzylamins und [β -Phenyl-äthyl]-amins genügt bereits mäßige Temperatursteigerung — Erhitzen in siedendem Xylol —, um das Molekül soweit aufzulockern, daß bei Gegenwart von Palladium und Abwesenheit von oxydierender Atmosphäre die Bildung des sekundären Amins unter Ammoniak-Abspaltung recht glatt und schnell erfolgt.

Während bei Gegenwart von Sauerstoff infolge Dehydrierung mit nachfolgender Kondensation, etwa nach dem Schema $R \cdot CH_2 \cdot NH_2 \xrightarrow{-H_2} R \cdot CH : NH + R \cdot CH_2 \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot CH : N \cdot CH_2 \cdot R + NH_3$, die Bildung von Benzal-benzylamin in den Vordergrund tritt, also vielleicht ein Vorgang im Sinne Mignonacs und v. Brauns (l. c.) stattfindet, entsteht in einer Wasserstoff-Atmosphäre so gut wie ausschließlich das sekundäre Amin. Wir würden geneigt sein, dessen Bildung auf eine nachträgliche Reduktion des nach primärer Dehydrierung entstandenen Aldimins zurückzuführen, wenn nicht der Versuch in einer Stickstoff-Atmosphäre letzteres nur in untergeordneter Menge — 10—15 % —, das sekundäre Amin dagegen als Hauptprodukt entstehen ließe. Und es kann bei dem jetzigen Stand unserer Arbeiten noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob nicht Verunreinigungen des Stickstoffs durch Sauerstoff dabei eine Rolle spielen.

Wenn auch die Frage nach dem Reaktionsmechanismus noch nicht endgültig geklärt ist, so zeigen doch unsere Versuche einwandfrei, daß primäre Amine in sekundäre übergeführt werden können unter Bedingungen, die bei der Mehrzahl der in Frage kommenden Stoffe bequem erfüllbar sind. Sie werfen auch Licht auf die bereits von Sabatier und späteren Forschern gefundene Tatsache, daß bei der katalytischen Gewinnung von Aminen auch sekundäre und tertiäre entstehen.

Da der Verlauf der Reaktion, an dem abgespaltenen Ammoniak beurteilt, in jedem Stadium leicht durch Titration desselben verfolgt werden kann, so läßt sich der Einfluß wechselnder Versuchsfaktoren sowie die Wirkungsweise verschiedener Katalysatoren bequem messen. Hierüber wie über die praktischen Anwendungen werden wir später berichten.

Beschreibung der Versuche.

Dibenzylamin aus Benzylamin.

1. 5 g Benzylamin werden mit 1.5 g des 2.5-proz. Bariumsulfat-Palladium-Katalysators im Wasserstoff-Strom in 20 ccm Xylol zum Sieden erhitzt. Sobald der Siedepunkt des Lösungsmittels erreicht ist, beginnt eine starke Ammoniak-Entwicklung, welche in dem Maße, wie die Konzentration des Benzylamins abnimmt, schwächer wird. Sie ist nach ca. 1 $\frac{1}{4}$ Stde. beendet. Das entstandene Dibenzylamin wird durch Destillation im Vakuum gereinigt (Sdp.₁₈ 185°) und so in einer Ausbeute von über 90 % in reiner Form gewonnen. Zur Identifizierung wurde es in das schwer lösliche Chlorhydrat (Schmp. 256°) übergeführt und analysiert.

0.1312 g Stbst.: 7 ccm N (22°, 756.7 mm). — C₁₄H₁₆N, HCl. Ber. N 6. Gef. N 6.1.

³⁾ Rosenmund und Zetzsche, B. 54, 425 [1921].

⁴⁾ M. Bergmann, Dreyer und Radt, B. 54, 2139 [1921]; s. auch: A. Wohl, B. 40, 2291 [1907].

2. Wird der Versuch im Luftstrom statt in einer Wasserstoff-Atmosphäre ausgeführt, so entsteht in großer Menge Benzal-benzylamin (Sdp.₂₀ 180°).

3. In Stickstoff werden von letzterem 10—15% gebildet, der Rest ist Dibenzylamin.

Bis- $[\beta\text{-phenyl-äthyl}]$ -amin aus $[\beta\text{-Phenyl-äthyl}]$ -amin.

Der Versuch, (wie oben unter 1 beschrieben) mit $[\beta\text{-Phenyl-äthyl}]$ -amin ausgeführt, ergibt als Reaktionsprodukt Bis- $[\beta\text{-phenyl-äthyl}]$ -amin in einer Ausbeute von 88%. Das Chlorhydrat der Base schmilzt bei 265°.

Der Einfluß des Lösungsmittels,

Der Einfluß des Lösungsmittels bzw. der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Reaktion wurde durch Messung der in 30 Min. entwickelten Ammoniak-Menge ermittelt. Der Einfluß ist, wie nachfolgende Tabelle zeigt, beträchtlich. Besonders auffallend ist es, daß Xylol besser wirkt als das höher siedende Cumol.

Lösungsmittel	Temperatur	gebildetes NH ₃
Benzol	80°	1.8%
Toluol	111°	2.7%
Xylol	140°	50%
Cumol	170°	15%

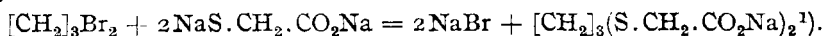
Unter der Annahme, daß die schlechte Cumol-Wirkung auf Verunreinigungen zurückzuführen sei, wurden Vergiftungsversuche angestellt, bei denen jedoch erst bei extrem hohen Dosen ein Einfluß zu erkennen war. Weitere Mitteilungen folgen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, mit deren Unterstützung ein Teil unserer Versuche ausgeführt wurde, sagen wir auch an dieser Stelle unseren Dank.

9. K. Rothstein: Zur Kenntnis der Trimethylen-bis-thioglykolsäure.

(Eingegangen am 8. November 1924.)

Auf Anregung des Hrn. Prof. L. Ramberg habe ich vor mehreren Jahren eine Untersuchung der Trimethylen-bis-thioglykolsäure ausgeführt, deren wichtigste Ergebnisse unten mitgeteilt werden. Die Säure entsteht bei Umsatz von Trimethylenbromid mit der alkalischen Lösung der Thioglykolsäure.



Neben den komplexen Platinverbindungen, über welche eine Untersuchung von V. Holmqvist demnächst erscheinen wird²⁾, sind die unten beschriebenen übersauren Salze des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums für die Trimethylen-bis-thioglykolsäure charakteristisch.

¹⁾ Ramberg und Tiberg, Einige komplexe Verbindungen der Äthylen-thioglykolsäure, B. 47, 730 [1914]; Tiberg, Zur Kenntnis der Äthylen-thioglykolsäure und ihrer Oxydationsprodukte, B. 49, 2024 [1916]. Siehe auch Tiberg, B. 49, 2029 [1916], und Tiberg, Dissertat., Upsala 1924. — Über Komplexverbindungen der Sulfidcarbonsäuren siehe weiter Ramberg, Z. a. Ch. 50, 439 [1906]; B. 43, 580 [1910], 46, 1696, 2353, 3886 [1913]; Lunds Univ. Årsskrift N. F. [2] 10, Nr. 2 [1913]. Tyden, Dissertat., Lund 1911. Weiter auch die komplexen Sulfidverbindungen von Tschugaeff und Schlopin, Z. a. Ch. 82, 413 [1913].

²⁾ V. Holmqvist, Dissertat., Upsala.